

125. Jul. Obermiller: Über die Bildungsbedingungen der Phenol-sulfonsäuren.

[Zweite Mitteilung über die Sulfonsäuren des Phenols.]

(Eingegangen am 21. Februar 1908.)

Vor kurzem¹⁾ habe ich über die Herstellungsweise der durch direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol entstehenden Phenolsulfonsäuren berichtet und auch einen Weg angegeben, auf dem man diese verschiedenen Säuren bequem von einander trennen kann²⁾.

Nach meinen dortigen Ausführungen konnte ich die Beobachtungen früherer Autoren³⁾, welche die Bildungsweise und Eigenschaften dieser Säuren zum Gegenstande ihrer Untersuchungen gemacht hatten, nur zum Teil bestätigen — speziell was die *ortho*-Säure anbetrifft —, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß diesen Forschern die *ortho*-Säure nur in unzureichendem Maße zur Verfügung stand, wie ja auch heute noch als Phenol-*o*-sulfonsäure ein Präparat⁴⁾ im Handel ist, welches, wie ich dort nachgewiesen habe, jedenfalls mindestens 90% (!) der isomeren *para*-Säure enthält.

Das Reaktionsgemenge nun, welches erhalten wird durch Vermischen von 10 Teilen Phenol mit 9 Teilen 100-prozentiger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, enthält nach den Angaben von Kekulé⁵⁾ anfangs fast ausschließlich und selbst nach wochenlangem Stehen noch vorzugsweise *ortho*-Säure.

Diese letztere Säure soll dann beim längeren Stehen des Reaktionsgemenges auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in die isomere *para*-Säure übergehen.

Da es mir nun unwahrscheinlich war, daß bei gewöhnlicher Temperatur ein solcher sekundärer Übergang der zuerst gebildeteu *ortho*-Säure in die *para*-Säure stattfinden soll, so versuchte ich dieser Frage experimentell näher zu treten, um dabei womöglich auch günstigere Bedingungen für die Bildung der *ortho*-Säure aufzufinden.

Zu diesem Zwecke stellte ich jeweils das Verhältnis der unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen gebildeten Menge von Isomeren⁶⁾ fest, indem ich, ganz wie in den früheren Fällen⁷⁾, durch

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3623 [1907]; Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1615.

²⁾ Jul. Obermiller, Pat.-Anm. O. 5687.

³⁾ Kekulé, Jul. Post, Engelhardt, L. Barth u. a.

⁴⁾ Aseptol-Merck.

⁵⁾ Diese Berichte **2**, 330 [1869].

⁶⁾ Es handelt sich unter den gewählten Versuchsbedingungen praktisch nur um die *ortho*- und die *para*-Säure.

⁷⁾ a. a. O. 3628.

Eindampfen der Lösung der SO_3H -Baryumsalze¹⁾ den direkt auskrystallisierbaren Anteil des *ortho*-Salzes zur Abscheidung brachte und dann das Verhältnis des Gewichtes des vorsichtig gewaschenen, lufttrockenen *ortho*-Salzes zur Anzahl Kubikzentimeter der Mutterlauge bestimmte, welch letztere, wenn nötig, mit Wasser dann noch bis zum spez. Gewicht 1.160 weiter verdünnt wurde.

Da nun nach verschiedenen weiteren Trennungsversuchen über die Magnesiumsalze²⁾ 100 ccm einer solchen Mutterlauge schätzungsweise etwa 6 g *ortho*-Salz und 24 g *para*-Salz gelöst enthalten, so ist es durch diese Feststellungen möglich, den *ortho*-Gehalt des Reaktionsgemenges, wenn auch nur innerhalb verhältnismäßig großer Fehlergrenzen, zu bestimmen.

Bemerken möchte ich hier, daß nach meinen früheren vergleichenden Sulfonirversuchen, bei welchen die Einwirkungsdauer jeweils 6 Stunden betrug, die *ortho*-Substitution begünstigt wurde sowohl durch Temperaturniedrigung, als auch durch Konzentrationsverminderung der Schwefelsäure, wobei ein höherer *ortho*-Gehalt des Reaktionsgemenges stets Hand in Hand ging mit einer geringeren Gesamtausbeute an Sulfonsäuren.

Es scheint also, in diesem Falle wenigstens, die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit, welche durch diese Bedingungen hervorgerufen wird, die *ortho*-Substitution günstig zu beeinflussen³⁾ — eine Beobachtung, welche auch durchaus in den Rahmen der folgenden Versuche paßt.

Zu den einzelnen Rubriken der Zusammenstellung (S. 698) dieser meiner »*ortho*-Versuche« ist zu bemerken, daß die erste Rubrik die auf 1 Teil Phenol bezogenen Gewichtsteile der angewendeten Schwefelsäure, sowie die Stärkeangabe der letzteren enthält. Dann kommt die Angabe der Temperatur, welche nach vollendeter Zumischung der Schwefelsäure eingehalten wurde, und weiter die Anzahl von Stunden, während wel-

¹⁾ Da diese Sulfonsäuren 2 Reihen von Salzen bilden, so bezeichne ich, um für Vergleichszwecke eine einheitliche Benennung der sich entsprechenden Salze der Mono- bzw. Polysulfonsäuren zu ermöglichen, diejenigen Salze, bei welchen nur die SO_3H -Gruppen abgesättigt sind, als SO_3H -Salze. Diese reagieren auf Lackmuspapier schwach rot, zeigen dagegen auf Kongopapier keine Reaktion.

Die Reaktion der OH-Salze, bei welchen dann OH- und SO_3H -Gruppen an der Salzbildung teilgenommen haben, ist lackmusblau.

Eine glatte Absättigung der OH-Gruppe ist übrigens nur mit Hilfe von Oxyden oder Hydroxyden möglich.

²⁾ a. a. O. 3639.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 72 [1908] habe ich eine Erklärung für diese Tatsache zu geben versucht.

cher das fertige Gemisch noch gerührt wurde. Die weiteren, weniger bestimmten Zeitangaben besagen, daß das Gemisch während dieser Zeit noch auf derselben Temperatur gehalten wurde, jedoch ohne gerührt zu werden.

ortho-Versuche.

Versuchszahl	Schwefelsäure	Temperatur	Versuchsdauer	Verhältnis von ortho-Salz zur Mutterlauge vom spez. Gew. 1:160	Abgeschätzter ortho-Gehalt der Gesamtsulfonsäuren %	Gesamtausbeute an Sulfonsäuren %
1	1.1 Tl. von 100 %	15—20°	2 Std. + 3 Tage	1:14	35.4	81
2	1.25 Tl. von 100 ⁰ / ₀ + 2 % HgO	15—20°	5 Std. + Nacht	1:12.6	36.7	82.5
3	1.5 Tl. von 100 %	15—20°	1½ Std.	1:9.5	40.7	74
			5 Std. + Nacht	1:14	35.4	98
4	1.5 Tl. von 100 %	0—5°	5 Std.	1:12	37.4	70
5	1 Tl. von 78 % + 1.5 Tl. von 100 ⁰ / ₀	0—5°	4 Std.	1:8	43.5	66
			4 Std. + Nacht + 8Std. + Nacht	1:11	38.6	80

Bei diesen Versuchen ging ich jeweils von 200 g Phenol aus, welche in geschmolzenem Zustande und unter kräftigem Rühren mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt wurden.

Bei Versuch 1—3 wurden bei 40—35° 100 g Schwefelsäuremonohydrat (100-proz.) zugesetzt und der Rest dann bei 15—20° (20 Minuten).

Versuch 4:

40—35° = 100 g Monohydrat in 5 Min.
 nicht über 15° = 100 » » » ¾ Std.
 » » 8° = 50 » » } » ¾ »
 » » 5° = 50 » » }

Versuch 5:

40—35° = 100 g 60^{er} (78-proz.) Säure } in
 25—30° = 100 » » } 10 Min.
 20—25° = 100 » Monohydrat in 10 Min.
 10—15° = 100 » » » 15 »
 nicht über 10° = 100 » » » 25 »

Bei Versuch 4 und 5 krystallisierten während des Einlaufs der Schwefelsäure glänzende Schüppchen aus, welche wohl die früher schon von mir bei dieser Reaktion beobachtete Phenylschwefelsäure¹⁾ sind. Diese gingen allmählich wieder in Lösung.

Früher hatte ich erwähnt, daß man mit weniger als 3 Teilen Schwefelsäure nicht auf 0° heruntergehen könne, weil die Masse sonst fest wird. Wie Versuch 5, und vor allem 4, aber zeigt, bei welchem letzterem ich sogar mit 1½ Teilen Schwefelsäure bis auf 0° abkühlen konnte, bleiben bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure die gebildeten Reaktionsprodukte viel leichter in Lösung.

Bei den Versuchen 3 und 5, welche angestellt wurden, um festzustellen, ob auch bei niedriger Temperatur noch nachträglich der von Kekulé angenommene sekundäre Übergang der *ortho*- in die *para*-Säure tatsächlich stattfindet, wurde jeweils die erste Hälfte des Reaktionsgemenges schon nach verhältnismäßig kurzer Einwirkungsdauer weiter verarbeitet.

Zu Versuch 2 ist zu bemerken, daß ich zugleich mit den ersten Anteilen Schwefelsäure 2 % (= 4 g) feinst gepulverten Quecksilberoxyds zusetzte — ein Zusatz, welcher bei Anthrachinon ja in ganz hervorragendem Maße die Bildung der α -Sulfonsäure begünstigt. Obwohl das Quecksilberoxyd nun ziemlich rasch in Lösung gegangen war, so schien dieser Zusatz auf die *ortho*-Substitution doch absolut keinen Einfluß ausgeübt zu haben.

Was die weiteren Resultate dieser Versuche nun anbetrifft, so zeigt es sich, daß bei Einhaltung einer Temperatur von 15—20° eine mehrstündige Einwirkungsdauer von etwa 1½ Tln. 100-prozentiger Schwefelsäure notwendig ist, um eine gute Gesamtausbeute bei relativ hohem *ortho*-Gehalt zu erzielen (3b).

Bei 0—5° findet unter diesen Bedingungen nur eine weniger vollkommene Sulfonierung statt, ohne daß jedoch bei dieser tieferen Temperatur der *ortho*-Gehalt ein wesentlich anderer wäre (4).

Der praktisch erreichbare Maximalgehalt an *ortho*-Säure scheint nach diesen Versuchen bei etwa 40% zu liegen.

Bei Verwendung von 1.1 Tln. 100-prozentiger Schwefelsäure scheint die höchstmögliche Ausbeute an Gesamtsulfonsäuren nach 1 Tag noch nicht erreicht zu sein, sonst könnte ich mir nicht erklären, warum ich mit nur 1.1 Tln. Schwefelsäure in 3 Tagen (1) doch etwa dieselbe Gesamtausbeute erhalten habe, wie mit 1.25 Tln. in 1 Tag (2).

Kekulé, welcher nur mit 0.9 Tln. Monohydrat, gleich etwa 86% der Theorie, gearbeitet hat, kann jedenfalls nur sehr schlechte Gesamt-

¹⁾ a. a. O. 3628.

ausbeuten gehabt haben, und seine Angabe, daß sich anfangs fast ausschließlich die *ortho*-Säure bildet, beruht nach den Resultaten von 3a und 5a sicherlich auf Irrtum.

Was nun die weitere Angabe von Kekulé betrifft, daß die *ortho*-Säure bei derselben Temperatur und denselben Bedingungen, unter welchen sie entstanden ist, nachträglich wieder verschwindet, um in die *para*-Säure überzugehen, so scheint sich nach den Doppelversuchen 3 und 5 eine solche sekundäre Umwandlung allerdings, wenn auch nur sehr langsam, zu vollziehen.

Da jedoch diese meine auf Trennung der Sulfonsäuren beruhende Bestimmungsmethode, worauf ich oben schon aufmerksam gemacht habe, bei der Leichtlöslichkeit der betreffenden Salze mit relativ großen Fehlerquellen behaftet ist, so möchte ich in dieser Frage bei der geringen Abnahme des *ortho*-Gehaltes, welcher nach dieser Bestimmungsmethode in 1 bzw. 2 Tagen nur um etwa 5% zurückgegangen war, noch keine definitive Entscheidung treffen, sondern eine solche einer feineren analytischen Unterscheidung dieser Säuren vorbehalten.

Nach den weiteren Angaben von Kekule geht die bei gewöhnlicher Temperatur gebildete *ortho*-Säure dagegen sehr glatt und vollkommen in die *para*-Säure über, wenn das Reaktionsgemenge längere Zeit auf 100—110° erhitzt wird.

Da nun das Reaktionsgemenge, welches nach der in meiner früheren Abhandlung gegebenen Vorschrift entsteht durch 6—8-stündiges Erhitzen auf 90—100° von 1 Tl. Phenol mit 1.1 Tl. 66^{er} Schwefelsäure (95-prozentig), noch recht erhebliche Mengen von *ortho*-Säure enthält, so versuchte ich, ob es nicht möglich wäre, durch Wahl geeigneter Bedingungen die von Kekule vermutete quantitative Bildung der *para*-Säure doch herbeizuführen.

Nach meinen früheren Beobachtungen wird ja der Gehalt an *ortho*-Säure zurückgedrängt durch Verwendung einer konzentrierteren Schwefelsäure, weshalb ich für meine folgenden »*para*-Versuche« eine 100-prozentige, in einzelnen Fällen sogar anhydridhaltige Schwefelsäure verwendete.

Die Gesamtmenge der angewandten Schwefelsäure betrug in allen Fällen 1.1 Tl. = 220 g auf 200 g Phenol.

Ich setzte jeweils dem geschmolzenen Phenol (200 g) unter gutem Rühren bei 40—50° zuerst Monohydrat zu, um gegebenen Falls dann noch bei derselben Temperatur wechselnde Mengen von Schwefelsäureanhydrid in Gestalt von etwa 64-prozentigem Oleum zulaufen zu lassen. Das Reaktionsgemisch wurde sodann bei der dem Versuche entsprechenden Temperatur noch 6 Stdn. lang weitergerührt.

Da ich früher schon die Beobachtung gemacht hatte, daß bei Temperaturen über 100° die Bildung von Sulfonen begünstigt wird, und daß das Reaktionsgemenge bei diesen Temperaturen sich schon ziemlich dunkel zu färben beginnt, so blieb ich stets unterhalb 100° .

Die unter diesen Umständen gebildete *para*-Säure wurde, wie früher¹⁾, in Gestalt ihres charakteristischen SO_3H -Magnesiumsalzes zur Krystallisation gebracht, wobei *ortho*-Säure, wie auch Disulfonsäure, unter allen Umständen in der Mutterlauge gelöst bleiben.

Man läßt das Salz am besten unter jeweiligem Weiterverdampfen der Mutterlaugen auf 3—4-mal auskrystallisieren. Das abgeschiedene Salz wird dann vorsichtig auf der Nutsche gewaschen. Eingedampft wird schließlich so lange, bis die letzte Mutterlauge, welche frühestens nach 12-stündigem Stehen von den Krystallen getrennt wird, das spez. Gewicht 1.26—1.30 aufweist. Die letzte Krystallisation muß mit besonderer Vorsicht nachgewaschen werden.

Diese letzte Mutterlauge und die geringe Menge des letzten Waschwassers werden dann vereinigt und, wenn nötig, noch bis zum spez. Gewicht 1.20 weiter verdünnt. 100 ccm dieser Lösung enthalten dann noch etwa 50 g Salz gelöst.

Das auskrystallisierte *para*-Salz, welches in der Wärme sehr leicht verwittert, läßt man bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen lufttrocken werden bis zum konstanten Gewichte (3—4 Tage).

Was die folgende Zusammenstellung der »*para*-Versuche« anbelangt, so ist in der Rubrik » SO_3 « angegeben, wieviel Prozente der einer einzigen Sulfoxygruppe entsprechenden theoretischen Menge Schwefelsäureanhydrid (170 g $\text{SO}_3 = 100\%$) zugesetzt worden sind.

Versuch 5 wurde nur mit Monohydrat gemacht.

Die letzte Rubrik enthält die Angabe, ob die Mutterlauge neben noch gelöst gebliebener *para*-Säure hauptsächlich *ortho*-Säure oder schon Disulfonsäure enthält, was, wie ich früher²⁾ angegeben habe, leicht durch die Eisenchloridreaktion festgestellt werden kann, welche bei Monosulfonsäuren des Phenols violett, bei Polysulfonsäuren rot ist.

para-Versuche.

Versuchs- zahl	SO_3 %	Temperatur	direkt gewogenes <i>para</i> -Salz %	Mutterlauge hält nach Schätzung in Lösung %	vorwiegende Bestandteile der Mutterlauge
1	70	$90-100^{\circ}$	71	33	Disulfonsäure
2	50	$60-70^{\circ}$	71	28	<i>ortho</i>
3	40	$90-100^{\circ}$	81.5	18	Disulfonsäure
4	20	$90-100^{\circ}$	85	14	Disulfonsäure
5	0	$90-100^{\circ}$	85	10	<i>ortho</i>

¹⁾ a. a. O. 3628.

²⁾ a. a. O. 3631.

Wie aus Versuch 2 hervorgeht, ist eine Temperatur von 60—70° zur Umwandlung in die *para*-Säure nicht ganz ausreichend. Diese Umwandlung geht bei 90—100° jedenfalls viel leichter vor sich, doch kann von einer solchen quantitativen Umwandlung nach diesen Versuchen wohl kaum die Rede sein, da, wie sich aus der Eisenchloridreaktion ergibt, auch die Mutterlauge von 5 geringere Mengen von Disulfonsäure neben der *ortho*-Säure schon enthält.

Die besten Resultate weisen die Versuche 4 und 5 auf, bei welchen beiden wohl mindestens 90% *para*-Säure gebildet worden sind.

5 enthält noch größere Mengen umwandlungsfähiger *ortho*-Säure, sowie noch einige Prozente unveränderten Phenols, was sich auch schon durch starken Phenolgeruch bemerkbar machte, so daß es sich vielleicht empfehlen dürfte, noch länger, oder noch etwas höher zu erhitzen, eventuell unter weiterem Zusatz von geringen Mengen Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid.

Die *ortho*-Säure der Versuche 2 und 5 läßt sich aus der Mutterlauge leicht in Gestalt ihres charakteristischen Hydroxyl-Magnesiumsalzes¹⁾ direkt zur Krystallisation bringen.

Die Mutterlauge von 1, 3 und 4, welche schon viel Disulfonsäure enthalten, gaben keine Krystallisationen eines auch nur einigermaßen schwerer löslichen Hydroxyl-Magnesiumsalzes. In ihnen ist neben der schon früher isolierten 2.4-Disulfonsäure in immerhin recht bemerkenswerter Menge noch mindestens eine weitere Säure enthalten, welche eine rote Eisenchloridreaktion gibt, und demnach wohl eine neue, noch unbekannt Disulfonsäure des Phenols sein dürfte.

Über die Isolierung dieser neuen Säure, sowie über eine Ortsbestimmung der Sulfoxylgruppen der verschiedenen Phenolsulfonsäuren werde ich demnächst berichten.

Zu bemerken wäre noch, daß die an Disulfonsäure reicheren Versuche nach dem Erkalten zähflüssig blieben, während Versuch 5 z. B. bei etwa 50° erstarrte.

Zum Schlusse sei es mir auch an dieser Stelle noch gestattet, den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cie. in Elberfeld für freundliche Überlassung der zu diesen Versuchen verwendeten Schwefelsäuren von bestimmtem Gehalte meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

München, den 21. Februar 1908.

¹⁾ a. a. O. 3639.